

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Développement de nanoparticules à base d'oxydes pour le traitement des margines des huileries d'olive par photocatalyse

Présenté par : **NOM : MESSAOUDENE** **PRENOM : Samia**
TOUATIOUI **Souad**

Soutenu publiquement, le **01 / 07 / 2018,** devant le Jury composé de :

Mr CHAOUCHI	Ahcene	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
Mme IBOUKHOULEF	Hamida	MCB	UMMTO	ENCADREUR
Mme DOUANI	Rachida	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
Mme YAHIAOUI	Nouara	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE

R

emerciements

Ce fut pour nous un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud

MAMMERI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur Smain HOCINE, à qui on' exprime notre profonde gratitude.

Ce sujet a été proposé par Madame Hamida IBOUKHOULEF Maitre de Conférence à l'Université de TiziOuzou, nous lui exprimons nos plus vifs remerciements ainsi que notre profonde gratitude pour avoir orienté, dirigé ce travail et également pour tous ses conseils dans l'élaboration et la conception de ce mémoire.

On tient à remercier très sincèrement Monsieur Ahcène CHAOUCHI, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nos sincères remerciements à Madame Rachida DOUANI Maitre de Conférences à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur de juger notre travail.

Un grand merci à Madame Nouara YAHIAOUI Maitre assistante à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

On remercie chaleureusement nos familles qui, nous ont soutenus et contribuées à la concrétisation de ce travail.

On exprime enfin toute notre sympathie et gratitude à nos collègues du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, qui nous ont amicalement soutenus pendant la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
----------------------------	-----------------------------

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LA MARGINE.....	3
I.1. Définition	3
I.2. Composition.....	3
I.3. Pouvoir polluant des margines.....	3
II. TRAITEMENT DES MARGINES.....	4
II.1. Procédés physiques.....	5
II.2. Procédés chimiques.....	5
II.3. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	5
II.3.1. Définitions.....	5
II.3.2. Réactivité	6
II.4. Principaux procédés d'oxydation avancée en phase homogène.....	7
II.4.1. Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$	7
II.4.2. Fenton-like $\text{H}_2\text{O}_2/\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$	7
II.4.3. L'ozonation O_3	8
II.4.4. Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	8
II.4.5. $\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	9
III. LES OXYDES ABO_3	9
III.1. BiFeO_3	9
III.2. Préparation de BiFeO_3	10
III.2.1. Voie solide	10
III.2.2. Voie liquide	10
IV. APPLICATIONS.....	11
IV.1. Principe	11

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I. MATERIELS.....	15
I.1. Margine	15
I.2.Préparation de BiFeO₃	15
II. METHODES	16
II.1.Caractérisation des margines.....	16
II.1.1.L'acidité	16
II.1.2.Les composées phénoliques	16
II.1.3.Demande chimique en oxygène (DCO).....	16
II.1.4.Absorbance à 228nm.....	17
II.2. Caractérisation de BiFeO₃	17
II.2.1. UV-visible	17
II.2.2. La diffraction des rayons X(DRX)	18
II.3. Protocole expérimenta.....	19

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. CARACTERISTIQUES DES MARGINES	22
II. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE BIFEO3.....	22
II.1. UV-visible.....	22
II.1.1. Détermination de l'énergie de gap E _g	22
II.2.1.Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	23
III. DEGRADATION DES MARGINES PAR BIFEO₃ ASSOCIE A L'OZONATION	24
III.1. Effet de l'ozonation	24
III.2. Effet de l'agitation a l'obscurité.....	26
III.3. Effet de la nature de l'oxydant	26
III.4. Effet de la masse.....	28
III.5. Effet de la température.....	29
III.6. Effet de pH	30
III.7. La Demande chimique en oxygène	31
III.8. Le spectre UV.....	32

CONCLUSION	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36
ANNEXES	
RESUME	

Introduction générale

La trituration des olives génère, en plus de sa production principale qui est l'huile, deux résidu l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs de fait qu'ils sont réutilisés en industrie et en agriculture, alors que les margines sont généralement déversées directement dans la nature sans aucun traitement préalable et causent ainsi un véritable souci environnemental qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraine et le dégagement de mauvaises odeurs.

Ces problèmes environnementaux sont attribués à la richesse de ces effluents en matières organiques, en particulier en polyphénols. Ainsi les margines présentent un sérieux problème pour l'écologie locale et l'environnement des pays producteurs d'huile d'olive et trouver un moyen pour y'est remédier devient nécessaire pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines.

Plusieurs techniques physiques, physico-chimiques et/ou biologiques, ont été mises au point. Mais souvent à cause des contraintes économiques et de la complexité de certains procédés, elles ne trouvent pas une réelle application industrielle. Mais à priori, le procédé d'oxydation avancée de fait de sa simplicité et de son efficacité semble la méthode la plus adaptée à ce genre de traitement, à condition de bien choisir l'oxydant à utiliser.

Ce travail, portera sur le traitement de la marge par la photocatalyse hétérogène en utilisant l'ozone. Les nanoparticules de BiFeO_3 ont été choisies comme catalyseur. Plusieurs expériences ont été faites afin d'optimiser les paramètres influençant la dégradation, à savoir : La nature et la concentration de l'oxydant, l'agitation à l'obscurité de BiFeO_3 ainsi que sa masse, la température et le pH de la solution.

Cette étude est divisée en trois chapitres.

Le première chapitre concerne l'étude bibliographique, elle traite respectivement des margines et leurs caractéristiques, et les différents modes de traitement, définition de procédés d'oxydation avancée, les oxydes de type ABO_x .

Le second chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées dans cette étude en intégrant, le mode de préparation de BiFeO_3 et leurs caractérisations avec le protocole expérimental.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I. La margine :

I.1. Définition :

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides générés lors de l'extraction de l'huile d'olive. Généralement, 40 à 50 % de ces eaux proviennent du fruit (eau de végétation), le reste de l'eau est ajouté pendant la trituration [1].

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux de couleur brune rougeâtre. Ce liquide a une odeur agréable qui rappelle celle de l'huile d'olive mais avec un goût amer. Elles sont caractérisées par un pH acide et une très grande conductivité électrique [2].

I.2. Composition :

La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et des conditions climatiques [3].

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83-96 %), les substances organiques (3.5-15 %) et les substances minérales (0.5-2%) [3].

Les margines sont acides et extrêmement chargées en matières organiques qui contiennent essentiellement des sucres, des lipides, des acides organiques, des acides aminés et des composés phénoliques. Le fruit d'olive est très riche en composés phénoliques mais seulement 2 % du contenu total du fruit passe dans la phase huileuse. Le reste se retrouve dans la phase liquide (53%) et dans le grignon [4].

Les composés phénoliques sont des substances organiques cycliques très variées. Selon Jail et al [5], leur solubilisation dans l'huile est inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines. Selon Céline et al [6], ces composés ont une structure variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucosides et des esters de la pulpe des olives au cours du processus de l'extraction. La variation de la quantité des composés phénoliques dans les margines dépend de la méthode de trituration des olives, la variété des olives, la durée de stockage des margines et du procédé d'extraction. On peut distinguer, trois familles principales : les familles de l'acide cinnamique, de l'acide benzoïque et de tyrosol.

La composition de la margine est résumée dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les composés organiques de la margine [7]

Les composées organiques et leurs pourcentages (%)	
Les glucides	13-53
Les protéines	8-16
Les composées phénoliques	2-15
Les lipides	1-14
Les polyalcools	3-10
Acide organique	3-10

I.3. Pouvoir polluant des margines

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles nous pouvons citer :

- Le pH qui la première cause directe de la mort des poissons lorsque la margine est déversée dans le lit des fleuves
- La teneur en matière grasse qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves.
- Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques, leur teneur élevée dépassant dix fois plus celle de la phase huileuse [8] et inhibent le développement des micro-organismes [8]. Ces composés sont difficilement biodégradables.
- Une demande biologique en oxygène (DBO) de 12 à 63 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 80 - 200 g/L [9]. Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [9].

II. Traitement des margines :

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autre. Les procédés de traitement

envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés physique, chimique et/ou biologique.

II.1. Procédés physiques

Les procédés de traitement physiques des margines sont basés sur des opérations de séparation des matières minérale et organique solubles et insolubles de (ou dans) la phase aqueuse. On distingue le processus thermique (évaporation) qui peut être naturelle où la margine sera stockée dans des bassins de faible profondeur, comme elle peut être forcée ou elle sera d'abord évaporer tout la phase aqueuse puis bruler la matière organique.

Les margines peuvent être aussi traitées par des techniques membranaires qui permettent la séparation des substances dissoutes.

II.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de la coloration et de la charge organique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou adsorption (physique et chimique).

II.3. Les procédées d'oxydation avancée (POA)

II.3.1. Définitions

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze [10] comme «des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes». Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles $\text{OH}^\cdot$ [11].

De nombreuses études réalisées à l'échelle de laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents, mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire les radicaux hydroxyles $\text{OH}^\cdot$. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs [10].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

-Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [12],

- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels [13],
- Ils produisent des sous produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire [14],
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [15],
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [16],
- Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

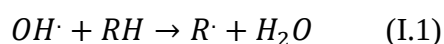
II.3.2. La réactivité

II.3.2.1. Réactivité du radical OH[·]

Le radical hydroxyle (OH[·]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [17], ils sont parmi les oxydants les plus puissants avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^{·-}. Ce dernier réagit plus lentement que OH[·][18].

Les réactions du radical OH[·] avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation des radicaux carbo-centrés [19]

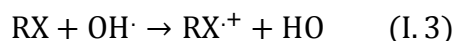
-Abstraction d'atome d'hydrogène : c'est la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées.



-Addition électrophile : les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres.



-Transfert électronique : ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Donc il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre.



X : halogène, RH : composé hydrocarboné, R : radical carbo-centré.

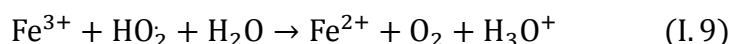
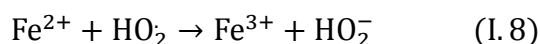
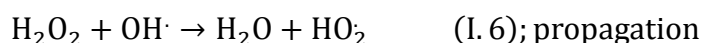
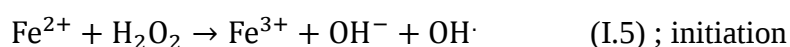
-Interaction radicalaire : le radical $OH^\cdot$ réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.



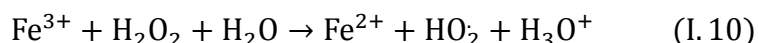
II.4. Principaux procédés d'oxydation avancée en phase homogène

II.4.1. Fenton H_2O_2 /Fer (II)

Le traitement chimique par réactif de fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($OH^\cdot$, $HO_2^\cdot$,etc) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [20] . La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux à été initialement proposée par HABER et WEISS (1934). La réaction est du type radicalaire :

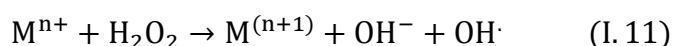


- La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



II.4.2. Fenton-like $H_2O_2/M^{2+}, M^{3+}$:

Plusieurs métaux sont susceptible d'initier des réactions de décomposition de peroxyde d'hydrogène [21,22], la formation de ces derniers ,responsable de l'oxydation de différentes molécules organiques , sont formés selon la réaction ci-dessous :

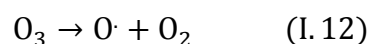


Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe), le chrome (Cr)(VI), le titane (Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co), l'aluminium (Al), etc. Les catalyseurs les plus utilisés après le fer restent le cuivre et l'aluminium [23].

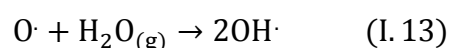
II.4.3. L'ozonation O_3 :

L'ozone peut être utilisé dans les applications de désinfection, désodorisation et traitement des eaux polluées, est peut être utilisé aussi pour la transformation des composés non biodégradables en molécules biodégradables. On peut concevoir l'ozonation comme une étape de prétraitement avant le traitement biologique [23]. Ce procédé a été appliqué pour l'élimination des composés phénoliques des margines [24].

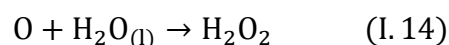
L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique suivant la réaction :



L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles selon la réaction ci-dessous :



En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction :



II.4.4. Peroxonation H_2O_2/O_3

Le principe du procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène ($E^\circ (H_2O_2 / H_2O) = 1,78V/ENH$), afin de produire des radicaux hydroxydes. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H_2O_2 a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles [25] selon cette équation :

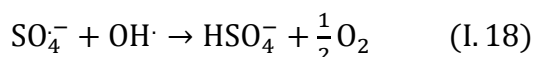
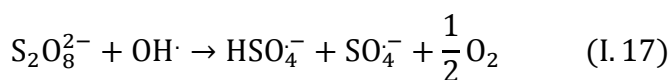
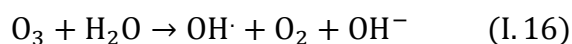


II.4.5. $O_3/S_2O_8^{2-}$

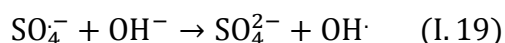
Le persulfate est un oxydant puissant ($E^0 (S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,05 \text{ V/ENH}$), et peut agir directement comme un oxydant,. Les ions persulfates doivent être activé pour générer des radicaux sulfate plus puissants ($SO_4^{\cdot-}$) $E^0 (SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}) = 2,6 \text{ V/ENH}$. L'activation peut se faire par [26] :

- Ajout d'un métal de transition,
- Augmentation de la température,
- Ajustement de pH,
- Présence d'un générateur d'électrons (photocatalyseur).

Avec la présence de O_3 dans la solution de $S_2O_8^{2-}$, il est possible d'augmenter la teneur en $OH^{\cdot}$, puis conduire à la production de $SO_4^{\cdot-}$ par activation de $S_2O_8^{2-}$ [27]. En tant que produit du à l'auto-décomposition de O_3 dans l'eau, $OH^{\cdot}$ pourrait conduire à la génération de $SO_4^{\cdot-}$ améliorant la capacité d'oxydation de système.



On fait réagit ainsi avec OH^- pour former des radicaux $OH^{\cdot}$ dans des conditions alcalines selon la réaction suivante [28].



III. Les oxydes ABO_3

Les oxydes de type pérovskite, ABO_3 , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydruure, un atome d'azote ou un halogène [29].

III.1. $BiFeO_3$

Les nanoparticules de ferrite de bismuth, sont des oxydes possédant une formule générale ABX_3 . Leur structure est présentée dans la figure suivante :

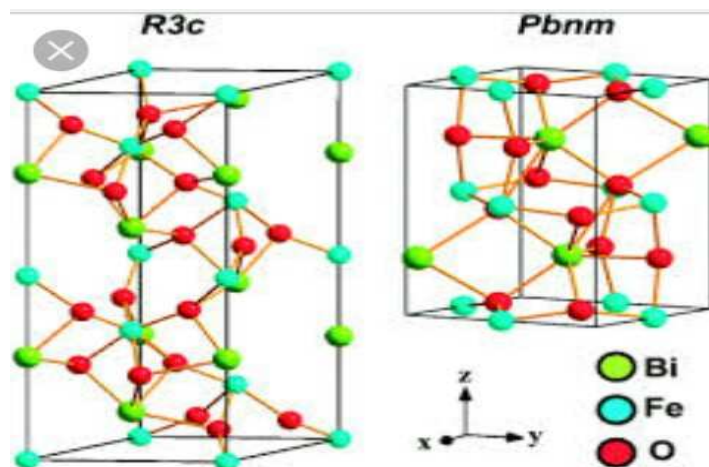


Figure 1.1 : la structure cristalline de BiFeO_3 .

III.2. Les procédés de synthèse de BiFeO_3

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de ferrite de bismuth. On distingue deux voies solide et liquide.

III.2.1. Voie solide

Ce procédé consiste à faire réagir à hautes température un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène, cette dernière sera calcinée à des températures élevées, puis broyée.

III.2.2. Voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudre à répartition chimique homogène, formée de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer ; la synthèse par coprécipitation, synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel. Cette dernière méthode a été choisie pour la préparation de nos poudres.

IV. Applications de BiFeO_3

Les procédés d'oxydation avancés (AOP) est l'un des moyens efficaces pour le traitement des composés polluants. L'association de ces procédés avec des semi-conducteurs (des nanoparticules photocatalytiques) nous donne un nouveau système de traitement : la

photocatalyse hétérogène. Cette dernière s'est révélée être d'un intérêt réel en tant qu'outil efficace pour la dégradation de plusieurs déchets.

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa masse, la source et l'intensité lumineuse, la concentration en O₂ dissous dans le milieu, la température, le pH et la concentration en polluants [30].

Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Être photoactif,
- Être en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- Être biologiquement et chimiquement inerte,
- Être photostable (non photocorrosif),
- Être peu coûteux et non toxique.

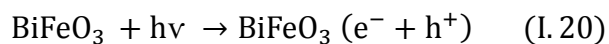
BiFeO₃ (BFO) a été considéré comme l'un des photocatalyseurs attrayants pour la dégradation des polluants organiques [31]. De plus, la bande interdite des matériaux BiFeO₃ se trouvant dans la région de la lumière visible du spectre solaire offre diverses applications à savoir, photovoltaïque et la photocatalyse [32].

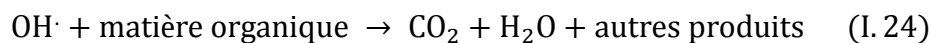
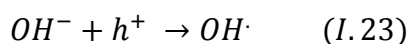
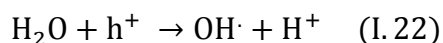
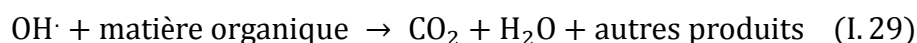
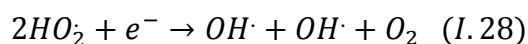
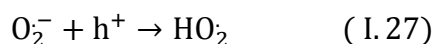
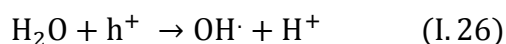
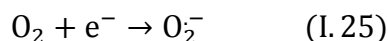
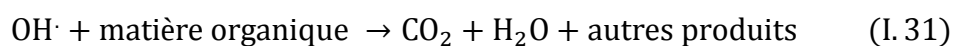
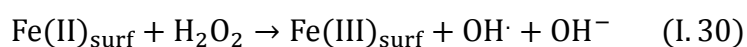
Dans ces dernières types de réactions, Le BFO, à un double effet, il peut agir en tant que catalyseur (réaction de Fenton hétérogène) et photocatalyseur lorsqu'il sera associé à un rayonnement solaire [31].

IV.1.Principe

Sous excitation de BFO (énergie), les électrons (e⁻) de la bande de valence (BV) passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h⁺) dans la BV. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H₂O, OH⁻) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH[•].

En présence d'un polluant en solution aqueuse, l'oxydation se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène (HO[•], HO₂[•], H₂O₂). Les réactions, selon l'espèce active utilisée, peuvent être décrites comme suit:



Par les espèces $OH^\cdot$ **Par les espèces HO_2** **Par H_2O_2** 

Plusieurs recherches ont été développée en utilisant les nanoparticules de BFO, ces dernières apparaissent bien appropriées non seulement à la décoloration des effluents aqueux, mais aussi à leur dégradation des colorants, [32] des déchets issues de l'industrie pharmaceutique [31], des colorants et molécules organique [33,34]. La dégradation peut être menée jusqu'à la formation des produits de minéralisation CO_2 , H_2O , NO_3 , SO_4 [35].

Ponraj et Al (2017) [32], ont étudié la dégradation photocatalytique de BFO sur plusieurs colorants azoïques commerciaux sous irradiation UV. Ils ont montré que 90% du colorant le méthyle orange ont été éliminé après 8 h de temps. Le taux de dégradation de la rhodamine B était de 100% au bout de 60 min alors que le bleu de méthylène et le rouge Congo ont été éliminés à 68% après 50 min traitement.

Zhehua et al [31], ont utilisé BFO synthétisé par la méthode hydrothermale sur la dégradation de tétracycline, molécule issue de l'industrie pharmaceutique, en présence de H_2O_2 dans le visible. Ils ont trouvé un abattement de 81% en carbone total après 120 minutes de traitement

Le taux d'élimination de l'aniline (0.5mM) à l'aide de BFO (0.5g/l), synthétisé par la voie sol gel, couplé aux ions persulfates était de 100% après 120 minutes de traitement [36].

Peu de travaux ont été faits sur l'association BFO/ozonation/margines. On peut citer l'utilisation de l'ozone à raison de 1.4 g/h pour la dégradation des déchets de l'ammoniac (50mg/l) avec le semi-conducteur TiO_2 (1g/l). La dégradation était de 50% contre 25% lorsque l'ozone est utilisé seul après 180 minutes [37].

Sulaiman et al [38], ont trouvé qu'après 2 heures de traitement à l'ozone associé à TiO_2 (1g/l), Le taux de dégradation des phénols était de 100%. .

Hajjouji et al [39], ont appliqué la photocatalyse hétérogène TiO_2 /UV pour le traitement des margines, ils ont trouvé, respectivement, une dégradation de 22%, 57% et 94% en DCO, en couleur et en polyphénols après 24 heures de traitement.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, on décrit le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

I. Matériels

I.1 Margine

Les margines utilisées dans cette étude sont issues d'une huilerie à chaîne continue sise à Maatkas. En mars 2018. Afin d'éliminer les matières en suspensions, les margines ont subi une opération de décantation puis une filtration. Par la suite, elles ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastiques à 4°C jusqu'à leurs utilisations.

La caractérisation des margines a été faite en déterminant le taux en composés phénoliques, la demande chimique en oxygène et l'absorbance à 288 nm.

I.2. Préparation de BiFeO_3

Les différentes étapes de préparation de BiFeO_3 sont regroupées dans l'organigramme suivant :

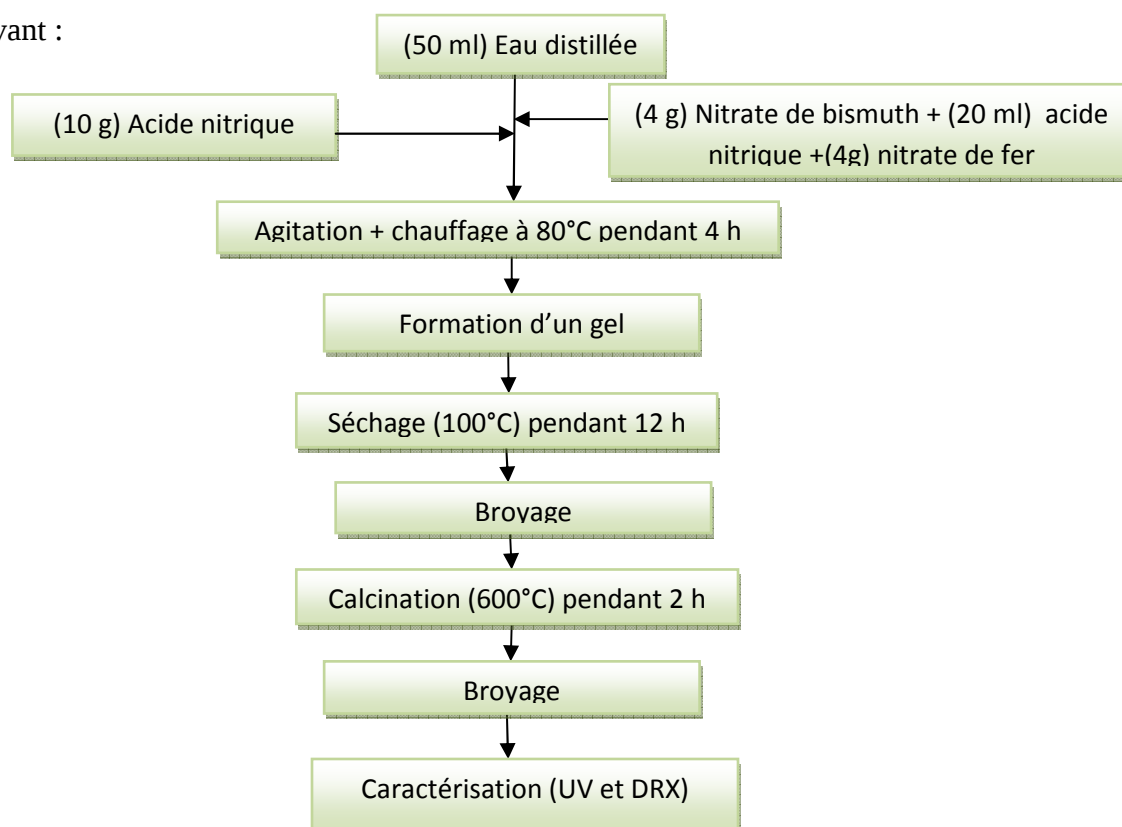


Figure II.1 : Organigramme de synthèse de la poudre BiFeO_3 par voie sol-gel.

II. Méthodes

Les principales méthodes employées au cours de ce travail sont les suivantes :

II.1.Caractérisation des margines

Les différentes techniques physico-chimiques employées afin de caractériser les margines sont basées sur la détermination de potentiel hydrique (pH), la demande chimique en oxygène (DCO), le taux des composés phénoliques et l'absorbance à 288 nm. Ces techniques ont été utilisées après avoir dilué la margine.

I.1.1.Le potentiel hydrique

La détermination de l'acidité a été faite sur des échantillons non dilués avec un pH-mètre (HANNA pH 211), après avoir étalonné l'appareil, on plonge l'électrode de mesure dans un bécher contenant les margines puis on note le pH.

I.1.2. Les composées phénoliques

Le dosage des composés phénoliques a été effectué avec la méthode Folin-Ciocalteu [40,41]. Cette méthode utilise un acide de couleur jaune constitué par un mélange des acides phosphotungstique et phosphomolybdique. En milieu basique, le réactif de folin-ciocalteu oxyde les groupements des composés phénoliques. Le produit de la réduction de la coloration est proportionnel à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon. Le principe de cette méthode est le suivant :

On prélève 0,5 ml d'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais, on ajoute 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser, on ajoute 0,5 ml de réactif de Folin, après 3 minutes on ajoute 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée (Na_2CO_3). On laisse incubé pendant 1 heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.

La lecture des absorbances se fait avec un spectrophotomètre UV à 751 nm. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique. (**Annexe 1**)

I.1.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène qui est nécessaire à la réduction du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), nécessaire pour oxyder les matières organiques. Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium en milieu acide (H_2SO_4), en présence du sulfate d'argent comme catalyseur, du sulfate de mercure comme complexant des chlorures.

La consommation d'oxygène par l'échantillon à analyser provoque un changement de la couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et mesurée en équivalent d'oxygène. La DCO est évaluée par une prise d'essai de 2 ml de margines diluées qu'on mettra dans un tube DCO moyenne gamme (0-1500 mg/L) contenant les solutions citées auparavant. L'ensemble est mis dans un four DCO (HANNA HI 839800) à 150°C pendant 2 heures. La demande chimique en oxygène est obtenue l'aide d'un lecteur DCO (HANNA HI 83214). Elle est exprimée en $\text{equ d'O}_2 \text{ g/L}$.

I.1.4. Absorbance à 228 nm

La mesure de l'absorbance des margines a été faite avec 10ml de margines diluées à 288nm. Cette longueur d'onde correspond à l'absorption des liaisons insaturées des composés aromatiques [42]. Cette analyse nous permet de suivre la rupture de ces liaisons au cours de la dégradation [42].

II.2. Caractérisation de BiFeO_3

II.2.1. UV-visible

C'est une technique d'analyse quantitative, généralement elle fournit peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme : la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation de gap optique.

II.2.1.1. Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction lumière-matière dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180-900 nm. Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité provoqué par l'absorption d'un rayonnement incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde λ , lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l

L'intensité du rayonnement transmis I est donnée par l'équation (II.1)

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (\text{II.1})$$

I : l'intensité transmise

I_0 : l'intensité incidente

T : transmittance

II.2.1.2. Détermination de l'énergie de gap E_g

L'énergie de gap correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Elle est déterminée à partir de l'équation de Trauc (II.2) :

$$\nu h\alpha = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.2})$$

α : coefficient d'adsorption

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence de la radiation ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, avec $c = 3 \cdot 10^8$ m/s)

$n = \frac{1}{2}$ Pour les semi-conducteurs de bande interdite direct

C : constante

Le coefficient d'adsorption est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'} \quad \text{Avec } R' = \frac{R}{100} \quad (\text{II.3})$$

La réflexion R est exprimée comme suit :

$$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

T et A désigne respectivement la transmission et l'absorbance, sachant que :

$$T = 10^{-A} \quad (\text{II.5})$$

II.2.2. La diffraction des rayons X(DRX)

Cette technique nous permet de déterminer la structure cristallographique du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation (pureté) et de déterminer la taille moyenne des cristallites.

Son principe consiste à l'enregistrement des rayons diffractés par la poudre BiFeO_3 à analyser (réflexion des plans de l'indice de **Miller** hkl parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de **BRAGG** (équation II.6)

$$2. d(hkl). \sin \theta = n . \lambda \quad (\text{II.6})$$

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins),

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

n : ordre de la diffraction ($n=33$ nm),

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

II.2.2.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le pic le plus intense (110) a été utilisé pour la détermination de la taille moyenne des cristallites. Le calcul se fait grâce à l'équation de Scherrer (équation II.7) basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites [43]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.7})$$

D : diamètre moyen des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : Largeur du pic à mi-hauteur

θ : angle de diffraction de la raie (hkl)

II.3. Protocole expérimental du traitement de la margine

Une quantité de 100 ml d'une margine diluée 100 fois a été placée dans une cellule à double enveloppe. Une quantité appropriée de BiFeO_3 (0,6 g) a été ajoutée et la suspension a été agitée pendant 30 min à l'obscurité (pour assurer une parfaite adsorption). Après cela, 10 ml d'un oxydant (peroxyde d'hydrogène ou persulfate) ont été ajoutés au même temps avec l'injection de l'ozone à un débit fixe égale à 600 mg/h. Ceci a été pris comme temps zéro pour la réaction. La température du mélange est choisie et fixée grâce à une circulation d'eau dans la cellule assuré par moteur de type (HAAKE E12). L'homogénéité du milieu a été assurée avec une agitation magnétique à une vitesse constante. Des prélèvements ont été effectués pendant des intervalles de temps allant de 1 à 40 min, la solution prélevée est centrifugée à 2000 tr/min pendant 2 min.

Le montage expérimental est donné dans la figure suivante :



Figure II.2 : Le montage expérimental

La cinétique de la dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV/V. Pour la dégradation des margines nous avons effectué le dosage des composés phénoliques, la mesure de l'absorbance à 288 nm. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée dans les conditions optimales.

Le taux d'abattement (dégradation) τ des polyphénols est calculé par :

$$\tau = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale des poluphénols

C_t : la concentration à l'instant t des polyphénols

Le taux d'abattement τ de la DCO est calculé par :

$$\tau = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \cdot 100$$

Avec :

DCO_0 : La demande chimique en oxygène initial

DCO_t : la demande chimique en oxygène à l'instant t

Chapitre III :

Résultats et discussions

I. Caractéristiques des margines :

Les caractéristiques physico-chimiques des margines, utilisées dans notre étude, sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Caractéristiques des margines utilisées

Paramètres	Valeurs
pH	4,6
polyphénols	6,6 g/l
DCO	133,0 g d'O ₂ /l
Abs	0.33

DCO : demande chimique en oxygène, Abs : Absorbance à 288 nm.

D'après les résultats consignés dans le tableau ci-dessus, il en ressort que la marge est très acide, la valeur du pH est de 4,6. Cette valeur est proche de celle observée dans la bibliographie(4,5). Cette acidité est probablement due à la présence de nombreux acides organiques tels que les acides gras et les acides phénoliques [44].

Ces marges sont aussi caractérisées par une forte concentration en composés phénoliques (6,6 g/l). Cette valeur est similaire à celle trouvée par El Hadrami et al (6,3 g/l) [45], par blika et al (6,2 g/l) [45].

La teneur en matière organiques exprimée en DCO est de 133,0 equ g d'O₂/l. Cette valeur est très élevée par rapport à celle enregistrée dans d'autres types de rejets. En effet, la DCO ne dépasse pas 4,02 equ g d'O₂/l dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant. Toutefois, elle reste comparable à celle obtenues par Fadil et al (124,0 equ g d'O₂/l) [45] et a celle trouvée par Tsioulpas et al (140,0 equ g d'O₂/l) dans les margines [45].

II. Caractérisation des nanoparticules de BiFeO₃

II.1. UV-visible

II.1.1. Détermination de l'énergie de gap E_g

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) nous permet de déterminer l'énergie de gap(gap optique) par extrapolation de la partie droite de la courbe (figure III.1).

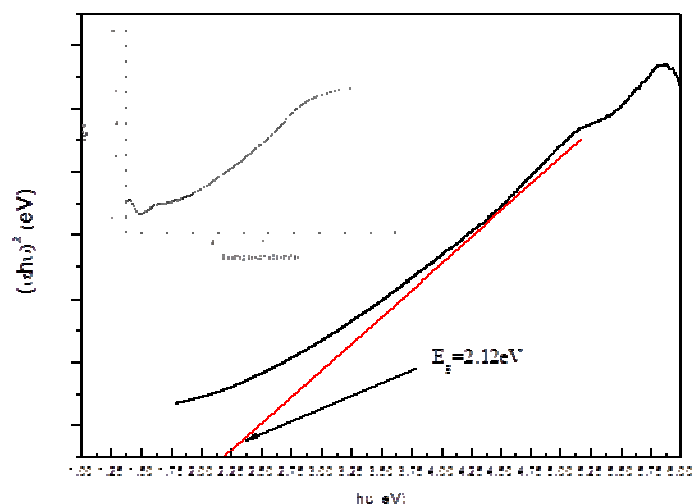


Figure III.1 : le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) .

La valeur de l'énergie de gap de BiFeO_3 vaut 2.12 eV. Cette valeur coïncide avec celle trouvée dans la bibliographie [46].

II.2. La diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

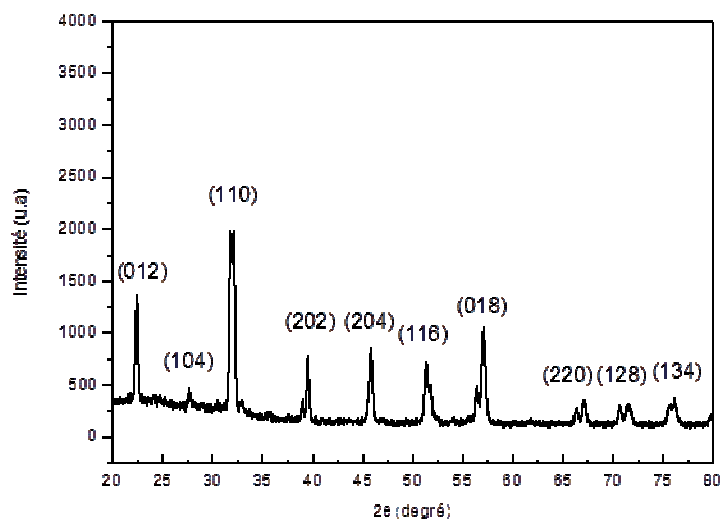


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de BiFeO_3

La figure III.2 présente le diffractogramme obtenu pour les nanoparticules de BiFeO_3 . Il révèle des pics fins qui peuvent être adaptés à la phase pure rhomboédrique de BFO de groupe d'espace $R3c$ (JCPDS n° 86-1518). Aucun pic supplémentaire lié aux impuretés n'a été observé. D'après la figure, on constate que l'axe préférentiel de la croissance cristalline est

suivant le plan (110) qui représente le pic le plus intense. La détermination de la taille des grains a été faite en considérant le pic le plus intense (110) observé pour une valeur de $2\theta = 32^\circ$. Elle vaut 41.3 nm on utilisant la méthode de Scherrer.

III. Dégradation des margines par BiFeO_3 associé à l'ozonation

La dégradation des margines par les nanoparticules de BiFeO_3 couplée à l'ozonation a été faite en utilisant un générateur d'ozone de marque GL-3189A fonctionnant avec un débit de 600mg/h, des nanoparticules de BiFeO_3 , sous agitation magnétique. Nous avons utilisé des margines ayant subi un prétraitement et diluées 100 fois.

Plusieurs facteurs peuvent affecter le mécanisme de la dégradation photocatalytique des margines. Cependant, nous allons étudier l'influence des paramètres suivants:

- L'ozonation
- L'agitation à l'obscurité
- La nature d'oxydant
- La masse
- La température
- Le pH

La cinétique de la dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV/V. Pour la dégradation des margines nous avons effectué le dosage des composés phénoliques, la mesure de l'absorbance à 288 nm. La demande chimique en oxygène (DCO) a été faite dans les conditions optimales.

III.1. Effet de l'ozonation

La figure III.3 correspond au taux d'élimination des composés phénoliques exprimé par C/C_0 en fonction du temps pour une masse de BiFeO_3 égale à 0,6 g, un pH de 4,6 et à une température de 30°C .

A travers les résultats illustrés par la figure III.3, on remarque que le taux des composés phénoliques éliminés diminue en fonction du temps dans tous les cas étudiés. Néanmoins, la combinaison $\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ donne de meilleurs résultats. En effet, après 40 minutes de traitement, les résultats obtenus ont montré qu'en appliquant l'ozone seul, BiFeO_3 seul, les taux de dégradation des composés phénoliques étaient respectivement de 39,95% et 29,71%.

Le taux de dégradation en utilisant les combinaisons $O_3/BiFeO_3$, O_3/H_2O_2 et $O_3/H_2O_2/BiFeO_3$ valent respectivement 59,53%, 24,26% et 42,02%.

Le mécanisme de dégradation pour l'ozonation photocatalytique avec $BiFeO_3$ est résumé par les équations III.1 à III.5. Par absorbance d'un photon, des électrons pourraient passer de la bande de valence de $BiFeO_3$ et simultanément des trous seront générés (Equation III.1). D'une part, les électrons photo-générés pourraient être piégés par l'ozone (Equation III.2), qui va inhiber la recombinaison des électrons et des trous photo-générés. D'autre part, des radicaux hydroxyles ($OH^\cdot$) seraient produits par le transfert d'électrons (Equations III.2 – III.4). Pendant ce temps, les radicaux hydroxyles $OH^\cdot$ vont contribuer dans la décomposition de la matière organique en CO_2 et H_2O et d'autres produits de faible poids moléculaire (Equation III.5).

Au cours de ce processus d'ozonation photocatalytique, les principales étapes réactionnelles sont [47] :

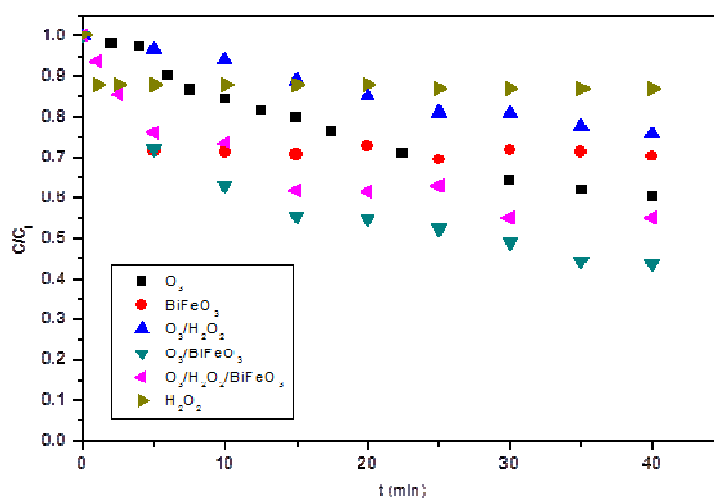
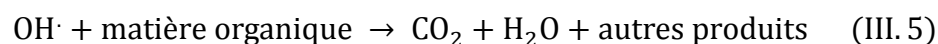
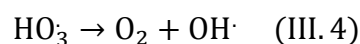
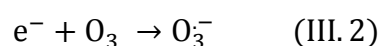
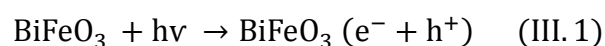


Figure III.3: Effet l'ozonation sur le taux de dégradation des composés phénoliques dans les conditions : $pH=4,6$; $T=30^\circ C$ et une masse de $BiFeO_3$ de 0,6g

III.2. Effet de l'agitation à l'obscurité

La figure III.4 illustre l'effet de l'agitation à l'obscurité de BiFeO_3 sur le taux d'élimination des composés phénoliques à $\text{pH}=4,6$, une température de 30°C et une masse de BiFeO_3 qui est égale à $0,6\text{ g}$.

Plusieurs travaux [48] ont montré qu'une agitation à l'obscurité du catalyseur pendant 30 minutes a un effet bénéfique sur le taux de dégradation des polluants avec la catalyse hétérogène. L'agitation est un facteur physique qui permet de mettre en contact des molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Conformément à nos attentes, cette figure montre que l'agitation à l'obscurité a un effet marqué sur la dégradation de la charge organique polluante des margines. Le taux de dégradation passe respectivement de $56,27\%$ à $59,53\%$ après 40 min d'ozonation sans et avec agitation à l'obscurité.

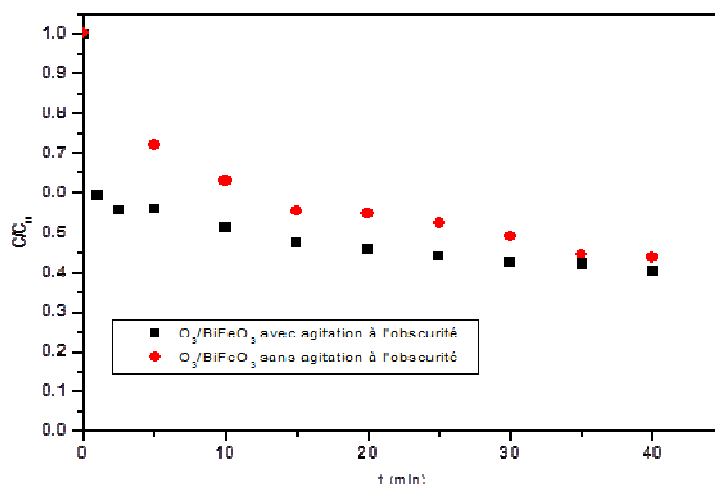


Figure III.4: Effet de l'agitation à l'obscurité sur le taux de dégradation des composés phénoliques à des conditions suivantes ; $\text{pH}=4,6$; $T=30^\circ\text{C}$ et une masse de BiFeO_3 de $0,6\text{g}$.

III.3. Effet de la nature de l'oxydant

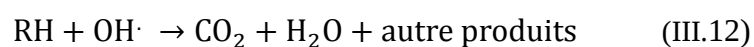
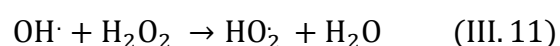
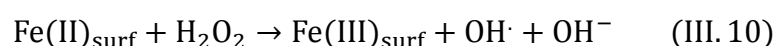
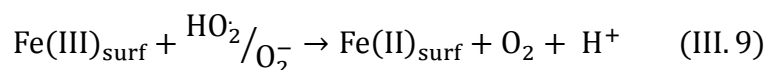
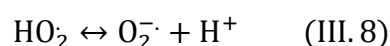
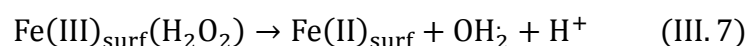
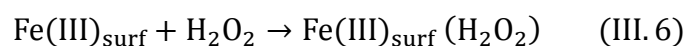
La figure III.5 correspond aux taux de dégradation des composés phénoliques exprimé par C/C_0 en fonction du temps pour deux oxydants H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, pour une masse de BiFeO_3 égale à $0,6\text{ g}$, un pH égal à $4,6$ et à une température 30°C .

A travers les résultats illustrés dans cette figure, on remarque que le taux d'élimination des composés phénoliques diminue en fonction du temps pour les deux oxydants. Il apparaît

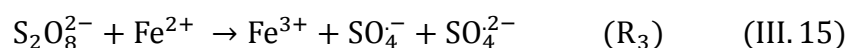
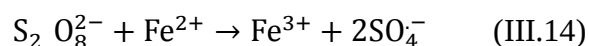
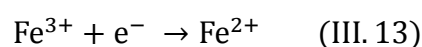
clairement que les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\text{OH}^{\cdot}$ participent à l'oxydation des composés phénoliques [31,36].

Cependant, on constate que les radicaux persulfates donnent de meilleurs résultats. En effet, le taux d'élimination des polyphénols est de 67,50%, alors que pour les radicaux hydroxyles, il vaut 34,98% au bout de 40 min de traitement sous ozonation.

En utilisant H_2O_2 comme oxydant, H_2O_2 forme un complexe avec des sites Fe(III) à la surface du catalyseur (équation III.6). Ensuite, les sites Fe(III) dans ce complexe sont convertis en sites Fe(II) (équation III. 7). La surface Fe(II) réagit avec H_2O_2 pour former $\text{OH}^{\cdot}$ et Fe(III) (équations III.9 et III.10). H_2O_2 excessif réagira avec $\text{OH}^{\cdot}$ et produira $\text{HO}_2^{\cdot}$ avec une capacité d'oxydation plus faible. Cela peut expliquer la diminution de l'efficacité de la dégradation des composés phénoliques par H_2O_2 seule sans BiFeO_3 (figure III.3). Ce dernier fonctionne en effet comme un catalyseur dans ce cas (Fenton hétérogène) [31].



L'oxydation des margines par les ions sulfates a donné de meilleurs résultats par rapport aux ions hydroxyles car, dans le mélange, on aura la présence des ions sulfates (équation III.14, III.15) et les ions hydroxyles (équation III.17) qui vont réagir au même temps pour dégrader les composés organiques [30]. Néanmoins une concentration élevée (figure III.5) en sulfates donne des dégradations faibles en raison des réactions parasites (, III.16).



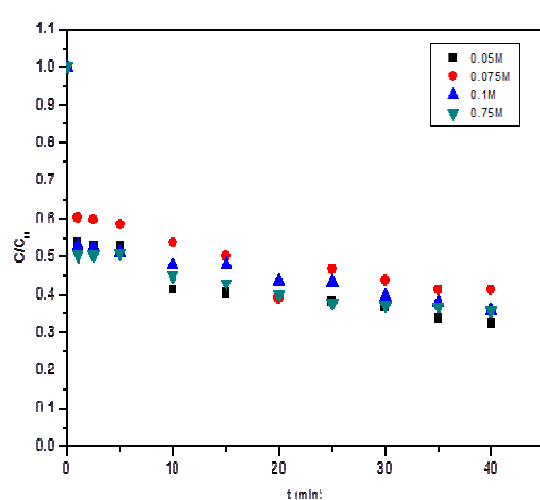
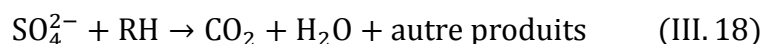
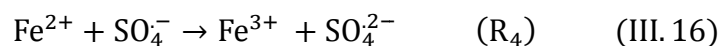


Figure III.5 : Effet de concentration de l'oxyde persulfate sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions : pH=4,6 ; T=30°C et une masse de BiFeO₃ de 0,6g.

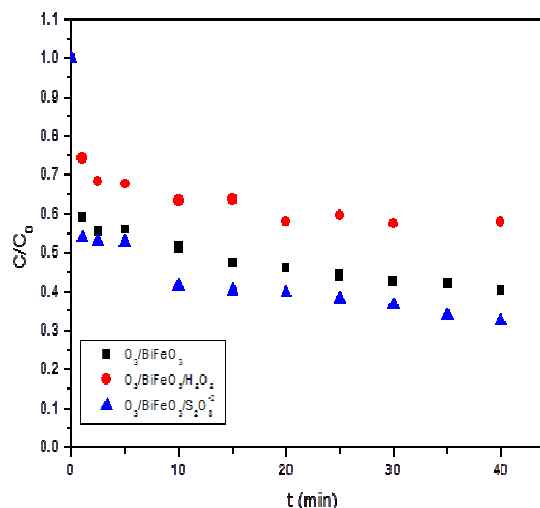


Figure III.6: effet de la nature de l'oxydant sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions : pH=4,6 ; T=30°C et une masse de BiFeO₃ de 0,6g.

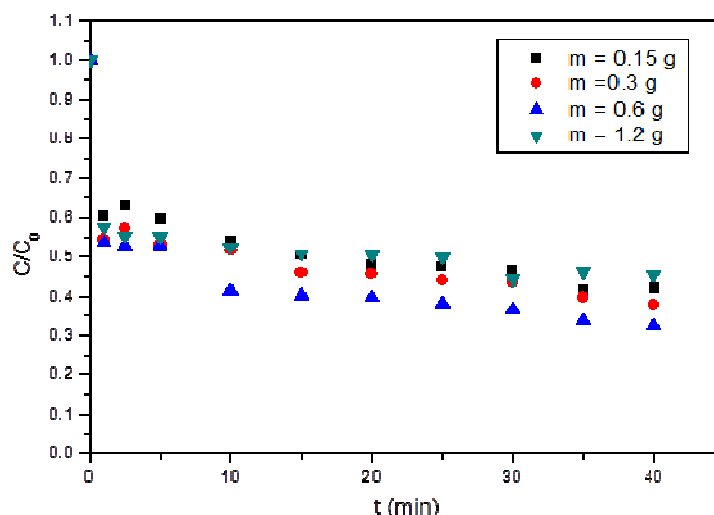
Selon la bibliographie les ions sulfates sont aussi considérés comme étant des oxydants très puissant à cause de leurs potentiel redox (2.5-3.5V) supérieure à celui des ions hydroxyles HO[•] (1.8-2.7V)[36].

III.4. Effet de la masse de BiFeO₃

Afin d'étudier l'effet de la charge du catalyseur sur la dégradation des margines par le système O₃ / BiFeO₃ / S₂O₈²⁻, des expériences ont été menées à différentes quantités de catalyseur qui sont 0,15 0,3, 0,6 et 1,2 g. La sélection de la quantité optimale en masse du catalyseur est importante afin de minimiser l'excès de catalyseur et d'assurer l'absorption totale des photons. La figure III.7 donne l'effet de la masse de BiFeO₃ sur la dégradation des polyphénols, exprimé par C/C₀ en fonction de temps, pendant l'ozonation avec un pH = 4,6 et S₂O₈²⁻ = 0,05M, un pH = 4,6 et à une température égale à 30°C.

Pour des masses de BiFeO_3 de 0,15, 0,3, 0,6 et 1,2g l'élimination des composés phénoliques était d'environ 57,86%, 62,16%, 67,50% et 54,56%. Ceci a révélé que l'efficacité de la photodégradation qui augmente dans l'intervalle de masse de 0,15 à 0,6 g.

Ces résultats indiquent que la dégradation des composés phénoliques augmente avec la masse du catalyseur jusqu'à environ 0,6 g. Cette amélioration serait principalement attribuée à l'augmentation de la surface active totale disponible pour la réaction catalytique. Cependant, en doublant la masse BiFeO_3 à 1,2g, l'efficacité de l'ozonation diminue. Cette diminution serait due à de nombreux phénomènes désagréables, à savoir l'agglomération des particules ainsi que la combinaison électron trou (e^-/h^+) qui affectent négativement la réaction photo-catalytique en diminuant le nombre de sites actifs sur la surface [49].



La figure III.7: Effet de masse de BiFeO_3 sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions : $\text{pH}=4,6$; $T=30^\circ\text{C}$; et une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0,05\text{M}$.

III.5. Effet de la température :

La figure III.8 correspond au taux d'élimination des composés phénoliques exprimé par C/C_0 en fonction du temps. Pour évaluer l'influence de la température sur l'élimination de ces composés, nous avons travaillé en présence de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(0,05\text{M})$, une masse de BiFeO_3 égale à 0,6g, un pH 4,6 à des températures de 20, 30, 40 et 60°C .

A travers les résultats illustrés dans la figure III.8, on remarque que le taux d'élimination des composés phénoliques diminue en fonction du temps pour toutes les températures choisies.

Cependant, ces résultats montrent que le meilleurs taux d'élimination a été obtenu à une température égale à 30°C .

Nous pouvons conclure que le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente, l'adsorption exothermique est défavorisée [49].

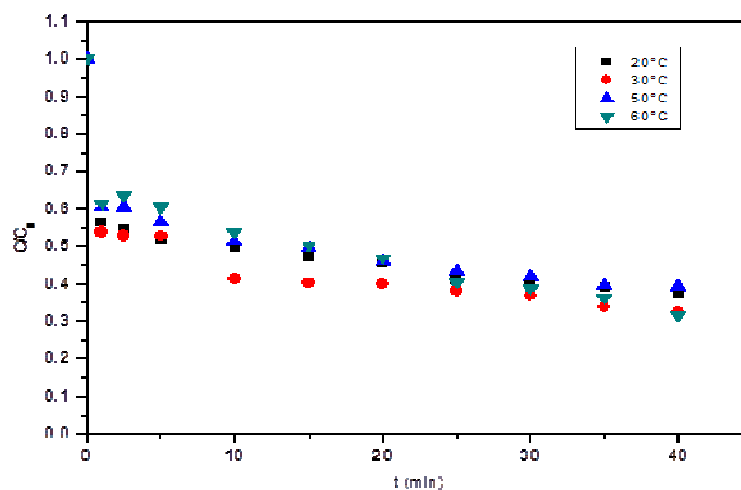


Figure III.8: Effet de température sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions : $pH=4,6$; une concentration de $S_2O_8^{2-}=0,05M$ et une masse de $BiFeO_3$ de 0,6g.

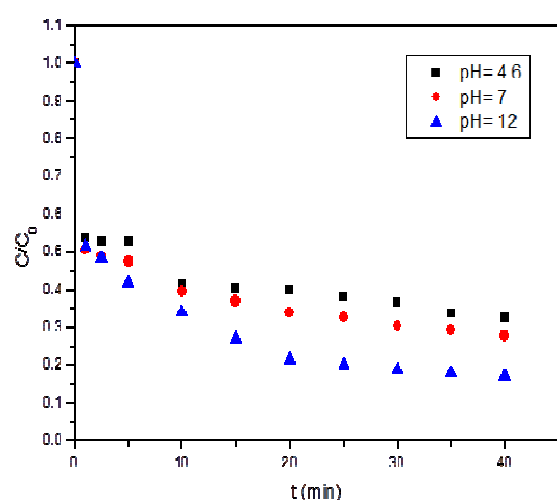
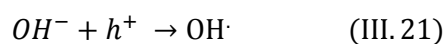
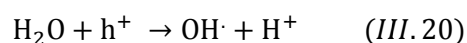
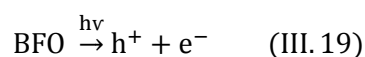
III.6. Effet de pH initial de la margine:

La figure III.9 correspond aux taux d'élimination des composés phénoliques exprimé C/C_0 en fonction du temps, pour une concentration de persulfate $S_2O_8^{2-}$ qui égal à 0,05M, une masse de $BiFeO_3$ 0,6 g, une température de 30°C à des valeurs de pH qui égale à 4,6 , 7 et 12.

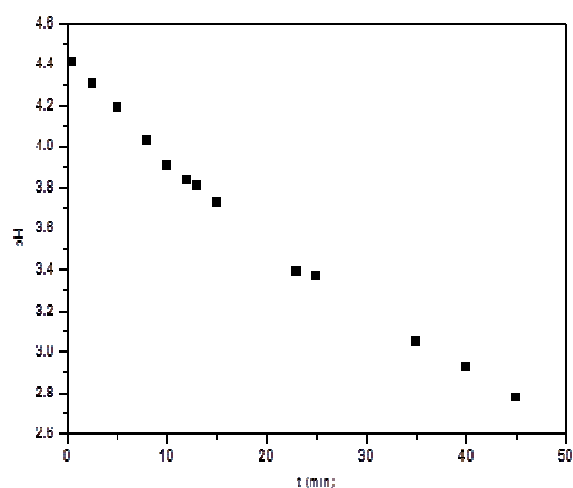
La diminution du pH (figure III.10) au cours de la dégradation des composés phénoliques indique la conversion des composés aromatiques en acides [50]. L'évaluation du pH montre que dans les premiers stades du traitement, les composés organiques se dégradent pour former de nombreux intermédiaires aromatiques, conduisant à la réduction de la couleur de la margine. Les composés aromatiques subiraient l'ouverture de cycle benzénique pour former des acides, conformément à la diminution de pH du 4,6 à 2,7 après 40 minutes de traitement (Figure III.10).

Les équations (III.19) - (III.21) montrent que la formation de radicaux $OH^\cdot$ est provoquée par les trous positifs réagissant avec H_2O et OH^- sur la surface du BFO [51]. Si les ions H^+ ont une concentration trop élevée à l'état acide, l'excitation de H_2O et OH^- dans les radicaux $OH^\cdot$ sera supprimée en raison d'une concentration excessive de H^+ et d'une faible concentration de OH^- .

Pour résumer, la photo catalyseur présentera une meilleure capacité d'oxydation à pH neutre ou supérieur [52]. Comme on peut le voir sur la figure 6, le taux d'abattement des composés phénoliques pour des valeurs de pH allant de 4.6 à 7.0 étaient d'environ 67,50% à 72,27% au bout de 40 minutes. Cela signifie que l'efficacité de la photocatalyse varie peu dans cette plage de pH. Cependant, lorsque la valeur du pH s'élevait à 12.0, le taux de composés phénoliques était réduit à 82,93%. Ce phénomène est en accord avec la théorie mentionnée que les propriétés photo catalytiques seraient meilleures à pH neutre ou plus élevé [51].



La figure III.10: effet de pH sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions : $T=30^\circ\text{C}$; une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0,05\text{M}$ et une masse de BiFeO_3 de 0,6 g .



La figure III.11 : Le tracé du pH en fonction du temps

III.7. La demande chimique en oxygène

Les composés phénoliques, après traitement, se dégradent en molécules organiques plus petites tels que les acides acétiques, aldéhydes et cétones. Ce qui contribue de manière significative sur la valeur de la DCO [52].

La figure III.11 donne l'évolution de la DCO des margines exprimé par le rapport (DCO/DCO_0) en fonction du temps d'ozonation dans les conditions optimales (une masse de $BiFeO_3$ qui égal à 0,6g, pH= 12 et une température de 30°C).

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation de la matière organique est de 98,04%. Ce résultat est approximativement 4 fois supérieure à celui trouvé par El Hajjouji et al qui ont utilisé TiO_2/UV sur les margines.

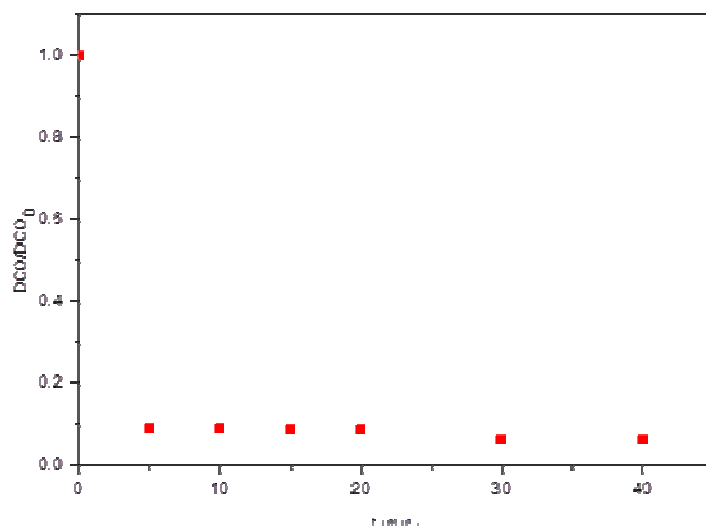


Figure III.11 : tracé de rapport DCO/DCO_0 en fonction du temps.

III.8. Le spectre UV

Les composés phénoliques absorbent à une longueur d'onde qui est égale à 288 nm [44].

La figure III.12 donne le balayage spectrale de la margine seul, lors de son traitement par O_3 seul, $O_3/BiFeO_3$ et $O_3/BiFeO_3/S_2O_8^{2-}$. Les différents spectres indiquent que le pic maximum (288nm) diminue en fonction de traitement utilisé. L'analyse de cette figure montre que la meilleure décoloration a été obtenue lorsque on a combinait O_3 , $BiFeO_3$ et les persulfates.

Le traitement par la combinaison $O_3/BiFeO_3/S_2O_8^{2-}$ donne l'absorbance la plus faible. L'abattement de l'absorbance est de 26,47 % par rapport à la margine seul, ce qui est en accord avec l'abattement obtenue pour les polyphénols et la DCO.

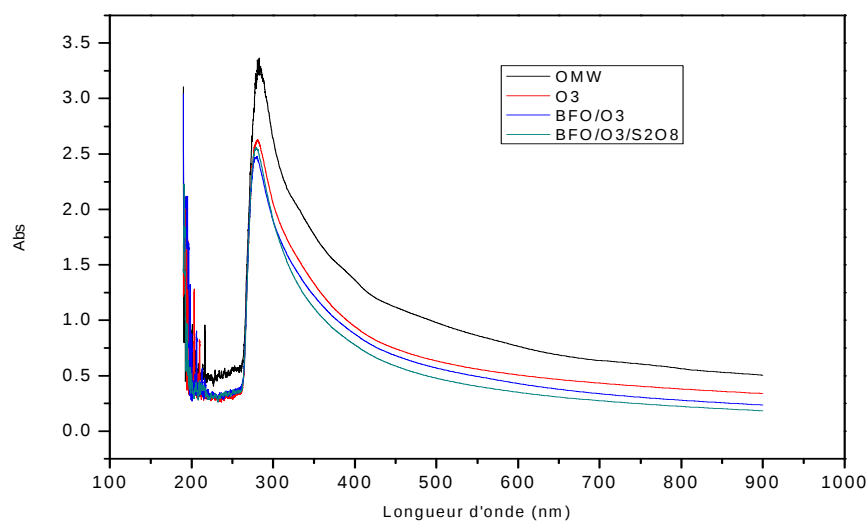


Figure III.12 : Spectres UV-visible de marge (OMW), O_3 , BFO/ O_3 , BFO/ $O_3/S_2O_8^{2-}$.

Tableau III.2. : Le taux de dégradation des différents systèmes utilisés.

Concentration initiale en polyphénols = 6,6625g/L, pH = 4.6, Température = 30 °C, BiFeO ₃ (0.6 g/l), volume de traitement =100 ml, temps de traitement = 40 min+ agitation magnétique, ozonation (600 mg/h)	
Type de traitement	% degradation
O ₃	39,95%
BiFeO ₃	29,71%
BiFeO ₃ +H ₂ O ₂	19,66%
O ₃ + BiFeO ₃	56,27%
O ₃ +H ₂ O ₂	24,26%
O ₃ + BiFeO ₃ +Agitation a l'obscurité	59,53%
O ₃ + BiFeO ₃ +H ₂ O ₂ Agitation a l'obscurité	42,02%
O ₃ +BiFeO ₃ + S ₂ O ₈ ²⁻ (PH=4,6)Agitation a l'obscurité	67,50%
O ₃ +BiFeO ₃ + S ₂ O ₈ ²⁻ (PH=12) Agitation à l'obscurité	82,93%

Le tableau III.2 résume tous les résultats que nous avons donnés auparavant :

- ✓ Le BiFeO₃ couplé à l'ozonation donne de meilleurs résultats par rapport à BiFeO₃ seul et l'ozonation seul.
- ✓ Le BiFeO₃ agité 30 min à l'obscurité donne de meilleurs résultats.

- ✓ $\text{BiFeO}_3/\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ donne de meilleurs résultats que $\text{BiFeO}_3/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- ✓ Le meilleur taux de dégradation (82,93%) a été trouvé à pH 12 pour la combinaison $\text{BiFeO}_3/\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Conclusion générale

Conclusion :

Les margines ayant fait l'objet de cette étude ont d'abord subi une décantation puis une filtration.

La caractérisation initiale de ces effluents a montré qu'elles sont acides (pH= 4,6). Ils présentent une teneur importante en composés phénolique (6,6625g/l). La charge organique exprimé en DCO était de 133,0 equ g d'O₂/l.

Différents systèmes de dégradation ont été utilisés seul ou combinés : L'ozone seul, BiFeO₃ seul, O₃/BiFeO₃, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/BiFeO₃ et O₃/S₂O₈⁻²/ BiFeO₃.

Comparé aux autres systèmes, la dégradation par O₃/S₂O₈⁻²/ BiFeO₃ a donné de meilleurs résultats.

Les résultats de la dégradation photocatalytique des margines diluées 100 fois, à une vitesse d'agitation (200trs/min), montrent que les conditions optimales pour une meilleur dégradation des composés phénoliques, de couleur et de la DCO des margines des huileries d'olive, traités par la photocatalyse hétérogène en utilisant des nanoparticules de BFO irradiées avec une source d'ozone correspondent à un pH égal à 12, une concentration 0,05M en persulfates, une masse de BiFeO₃ (0,6g), une température égal 30 C° pendant 40 min d'ozonation .

Ce procédé a permis d'obtenir des résultats satisfaisants pour la dégradation des margines, ou le taux de dégradation des composés phénoliques à atteint les 67,50% et la DCO de 98,04%.

- [1]- M Hamdi. Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivae*, 46, 20-24. (1993c).
- [2]- L.Lesage-Meessen,D Navarro ,S Maunier , Sigoillot J-C., Lorquin, J., Delattre M., Simon J-L. et Labat M. Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry*, 75, 501-507. 2001.
- [3]- Ramos-Cormenzana A. (1986) Physical, chemical, microbiological and biochemical characteristics of vegetation water. In: Inter. Symp: On olive by-products valorization. Sevilla-Spain. 41-60.
- [4]- Khoufi S, Feki F, Sayadi S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142.
- [5]- Jail A., Boukhoubza F., Nejmeddine A., Sayadi S., Hassani L. Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds. *Journal of Hazardous M*
- [6]- Celine I., Justino L., Pereira R., Ana C. Freitas Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615-629.
- aterials 176, 2010, 893-900 , 2012.
- [7]- M.S Fountoulakis,S.N Dokianakis , Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the White-Rot Fungus *Pleurotus Ostreatus*.*Water Res* 36, 35-44, 2002.
- [8]- GL Francesco. Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*. 74, 15-20. (1993).
- [9]- K Al Mallah, O.J.Asm., Abu Lail N.I. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*. 20, 225-234 , 2000.
- [10]-H Zhou , D.W Smith. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng*, 28, 2001, 49-66,2001.
- [11]- C. Benatti, C. Regina G. Tavares, T. A. Guedes, Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, *Journal of Environmental Management* 80, 66–74,2006.
- [12]-A. Mokrini,D Oussi ,S.Esplugas ,Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology* 35, 95-102, 1997.
- [13]-M.I Badawy , M.YGhaly , Gad-Allah T.A., Advanced oxidation processes for the

- removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194, 166-175, 2006.
- [14]- S.Esplugas ,Giménez J.S.Contreras , E.Pascual , Miguel Rodríguez., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034–1042, 2002.
- [15]-S.Chen , D.Sun ,J.S Chung , Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 144, 577-784,2007.
- [16]- I.A.Balcioglu ,I. Arslan , M.T.Sacan , Homogenous and heterogenous advanced Oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822, 2001.
- [17]-M.Millet , 1992a.L'oxygène et les radicaux libres (1^{er} partie). *Bios*, 23, 67, 70 ;(2^{ème} partie).*Bios*, 23, 45,50.
- [18]- D.Mantzavinos ,N. Kalogerakis , Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *Environment International* 31, 289-295, 2005.
- [19]- C.Von Sonntag, H.P. Schuchmann, Peroxyl radicals in aqueous solution. In *Peroxyl Radicals*, ed., J. Wiley and Sons, New York, 173-234, 1997.
- [20]-LinS.H.etC.C.LO.Fenton process for treatment of desizing wastewater.*Water Res*, 31, 2050-2056, 1997.
- [21]-L.B.COLOBERT.MANTAGNON. Et C. NOFRE.,Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst.Pasteur*, 102,278-291,1962.
- [22]-MAESTER P.1992.Radical hydroxyle et métaux redox application à la toxicité des quinones Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237p.
- [23]- BARB G .,J. BAXENDALE et R. HARGRAVE . Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans Faraday Soc*,47 , 462-500, 591-615. 1951.
- [24]- J. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez,J.A. Peres, kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Wat. Res.* 35, 1077-1085, 2001.
- [25]- R.Hernandez, M.Zappi, J.Colucci, R.Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92, 2002, 33-50.

- [26] Miguel A. Lominchar, Sergio Rodríguez, David Lorenzo, Noelia Santos, Arturo Romero & Aurora Santos :Phenol abatement using persulfate activated by nZVI, H₂O₂ and NaOH and development of a kinetic model for alkaline activation, Environmental Technology, DOI:10.1080/09593330.2017.1294203, (2017)
- [27]- S.S.Abu Amr, Aziz, H. A, Adlan, M. N. and J.M.A.Alkassseh. Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate. Environmental progress & Sustainable Energy, 33(1): 184-191, 2014.
- [28]-T.Olmez-Hanci , I. Arslan-Alton, comparaison de l'oxydation avancée et sulfate de phenol, chem.Eng.J.224,10-16(2017).
- [29] N.L. Allan and al. J. Mater. Chem1, 1035-1039(1991).
- [30]- Tayyebbeh Soltani, Ahmad Tayyebi, Byeong- Kyu Lee, Quick and enhanced degradation of bisphenol A by activation of potassium peroxydisulfate to SO₄^{•-} with Mn-doped BiFeO₃ nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst. Applied Surface Science 441 853–861(2018).
- [31]- Zhehua Xue, Ting Wang, Bingdi Chen, Tyler Malkoske, Shuili Yu, and Yulin Tang Materials (Basel), Degradation of Tetracycline with BiFeO₃ Prepared by a Simple Hydrothermal Method. 8(9) 6360–6378, sep 2015.
- [32]-Caroline ponraj, Vinitha G, Joseph Daniel .A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 110-120, (2017).
- [33]-Tayyebbeh Soltani, Ahmad Tayyebi, Byeong-Kyu Lee. Quick and enhanced degradation of bisphenol A by activation of potassium peroxydisulfate to SO₄^{•-} with Mn doped BiFeO₃ nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst. Applied Surface Science 441, 853-861, 2018.
- [34]- Imtyaz Hussain, Yongping Zhang, Mingyu Li, Shaobin Huang, Wassem Hayat, Liangming He, Xiaodong Du, Guoqiang Liu, Meimei Du. Heterogeneously degradation of

aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic BiFeO₃ nanoparticles. Catalysis today.

[35]- I Bouzaida, C Ferronato, J M Chovelon, M E Rammal, J M Herrmann. Dégradation photocatalytique hétérogène du colorant anthraquinonique, Acide Blue 25(AB25): une approche cinétique. Journal of photochemistry and photobiologie A Chemistry 168,23-30(2014).

[36]- Mtyaz Hussain ,Yongqing Zhang ,Mingyu Li ,Shaobin Huang ,Waseem Hayat ,Xiaodong Du ,Guoqiang Liu ,Meimei Du, Liangming He. Heterogeneously degradation of aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic BiFeO nanoparticles.Catalysis today,(2018),<https://doi.org/10.2016/j.catted.02.017.2018>.

[37]- Zhiwu Liu, Jianping Qiu, Chaocan Zheng, Liqing LiAIP, Degradation of the ammonia wastewater in aqueous medium with ozone in combination with mesoporous TiO₂ catalytic. Conference Proceedings 1820, 030004 ; doi: 10.1063/1.4977261(2017).

[38]-Fatah Sulaiman , Denni Kartika Sari, Indar Kustiningsih, The Influence of Ozone on The Photocatalytic Degradation of Phenol using TiO₂ Photocatalyst Supported by Bayah Natural Zeolite, AIP Conference Proceedings 1840, 110014 (2017).

[39]- H.El Hajjouji ,F.Barje ,E.Pinelli J.-R.Bailly ,C.Richard ,P.Winterton ,J.-C.Revel ,M.Hadi, Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW), , Bioresource Technology 99, 7264-7269(2008).

[40]-S.Khoufi,F. Feki ,S. Sayadi , Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. Journal of Hazardous Materials 142,58-67,2007.

[41]- I.Celine ,L. Justino , R.Pereira ,C. Ana . A.Freitas Teresa . P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. Ecotoxicology 21, 615-629;2012.

[42]- H.Iboukhoulef , A Abdelatif ,H Kadi . Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/H₂O₂ ,for olive mill wastewater treatment. Environmental Technology , 34:7, 853-860;2013.

- [43]- M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 283–291, (2015).
- [44]-H Iboukhoullef . Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de doctorat. Université Moloud Maamri Tizi Ouzou (2014).
- [45]-I Celine . L. Justino Ruth Pereira, Ana C. Freitas Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. Ecotoxicology DOI10.1007/s10646-011-0806-y.
- [46]- R. Salhi, S.P. Prakoso, A. Fishili Journal of Magnetisme and Magnetic Materials, 324 , p. 665;(2012).
- [47]- Jing Yin,Gaozu Liao ,Jialu Zhou,Chumei Huang,Yu Ling,Ping Lu,Laisheng Li, High performance of magnetic BiFeO₃ nanoparticle mediated photocatalytic ozonation for wastewater decontamination, Separation and purification technology 168; 134-140(2016)
- [48]- Ghanem ZAYANI, Latifa BOUSSELMIM, Ahmed GHRABI, Khemissa GHOUZI. Etude de la Cinétique photocatalytique du colorant Commercial Azoïque (Jaune Cibacron FN-2R). Proceedings of International on Environmental Pollution Control and Waste Management, 838-845.2002.
- [49]- Salim Bekkouché, Slimane Merouani, Oualid Hamdaoui, Mohamed Bouhelassa. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by /Persulfate treatment: Implication Integrating solar-UV/TiO₂ sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.
- [50]-U Isabel . Castro, Frank Stüber, Azael Fabregat , Josep Font, Agustí Fortuny, Christophe Bengoa, Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenoloxidation. Journal of Hazardous materials 163, 809-815,2009.
- [51]- J.Barik, Arati / V.Kulkarni, Somesh /R. Gogate, Parag . Degradation of 4-chloro 2-amino phenol using combined approaches based on microwave and photocatalysis, Separation and Purification Technology; 168; 152-160; Separation and Purification Technology, Elsevier

B.V. ; 2016 , DOI: [https://doi.org/ 10.1016 /j.seppur. 2016.05.050](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.050) Materials (Basel). 2015 Sep; 8(9): 6360–6378.

Résumé :

Les margines des huileries d'olive posent de sérieux problèmes à l'environnement. Parmi les procédés de traitement existants, les procédés d'oxydation avancée sont en plein essor.

Les études cinétiques que nous avons réalisées ont montré que taux de dégradation en composés phénoliques, en DCO et en coloration est respectivement de 67,50 %, 98,04 % et 26,47% après 40 minutes de traitement.

Ces taux d'abattement ont été obtenus sous agitation magnétique, à un pH égal à 4,6, en présence d'ozone, une température de 30C°, une concentration de 0,05M en persulfate et une masse de BiFeO₃ égal à 0,6 g.

Mots clés : procédé d'oxydation avancée, BiFeO₃, persulfates, ozonation, élimination, polyphénols, DCO.